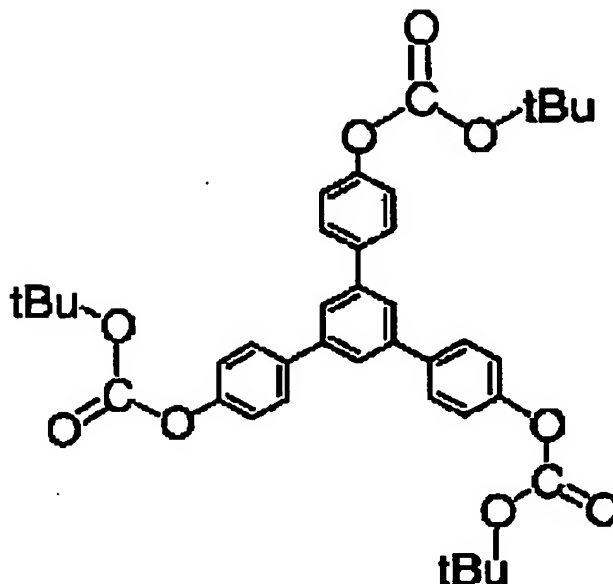


EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000305270
PUBLICATION DATE : 02-11-00
APPLICATION DATE : 20-04-99
APPLICATION NUMBER : 11112082
APPLICANT : SHIROTA YASUHIKO;
INVENTOR : SHIROTA YASUHIKO;
INT.CL. : G03F 7/039 G03F 7/004 G03F 7/029
G03F 7/20 H01L 21/027
TITLE : PATTERN FORMATION USING
CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE
NEW LOW MOLECULAR RESIST
MATERIAL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a low roughness and high resolution pattern with high sensitivity by irradiating with electron beams a resist material containing a specified low molecular compound containing a functional group which causes a chain cleavage reaction in the presence of an acid, an acid generating agent and a solvent which dissolves the compounds.

SOLUTION: A resist material containing a low molecular organic compound of the formula containing a functional group which cleaves in the presence of an acid, an acid generating agent and a solvent which dissolves the compounds is irradiated with electron beams. Though the molecular weight of the compound of the formula is as low as about 700, which is much smaller than that of a high polymer, the compound easily forms an amorphous thin film which functions well as a resist material by coating a solution containing the compound. The compound withstands heat treatment in a lithographic step because it has about 70°C glass transition temperature. Diphenyl iodonium trifluoromethane sulfonate is preferably contained as the acid generating agent. Tetrahydrofuran may be used as the solvent.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-305270

(P2000-305270A)

(43) 公開日 平成12年11月2日 (2000. 11. 2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード* (参考)	
G 0 3 F 7/039	6 0 1	C 0 3 F 7/039	6 0 1	2 H 0 2 6
7/004	5 0 3	7/004	5 0 3 A	2 H 0 9 7
7/029		7/029		
7/20	5 0 4	7/20	5 0 4	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 3 頁)				

(21) 出願番号 特願平11-112082

(22) 出願日 平成11年4月20日 (1999. 4. 20)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年3月15日
 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第76春季年会
 1999年講演予稿集△ I ▼」に発表

(71) 出願人 592212283

城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3丁目5番7号

(72) 発明者 城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3-5-7

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC06 AD03 BE07

BE10 CB41 CB52

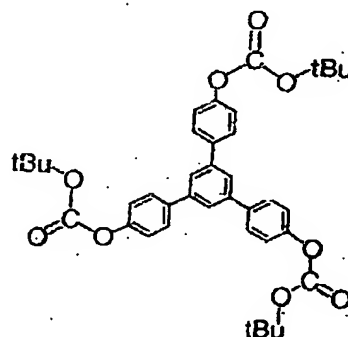
2H097 CA16 FA03

(54) 【発明の名称】 化学増幅型新規低分子系レジスト材料を用いるパターン形成

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】従来の高分子系レジスト材料を用いるリソグラフィでは微細化に限界がある。微細化を進めてゆくためには、レジスト材料の分子サイズを小さくすることが一つの方法論であり、その極限が低分子系レジストである。しかし、低分子系有機化合物は一般に結晶性が高く、アモルファス薄膜を形成することが困難であるため、レジスト材料としての応用は難しい。また、低分子系レジスト材料の例は皆無ではないが、その感度は低く、実用化が難しい。

【解決手段】本発明のレジスト材料は、下記構造式で表される、酸の存在下により解裂反応を連鎖的に起こす官能基を含む低分子化合物と、酸発生剤と、それらを溶解させる溶媒を含む化学増幅型低分子系レジストである。

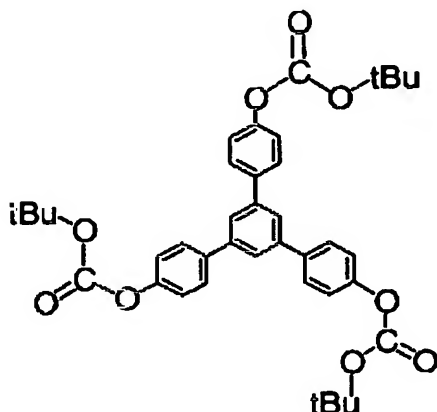


(2) 000-305270 (P2000-305270A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造式で表される、酸存在下において開裂する官能基を含む低分子有機化合物と、酸発生剤と、それらを溶解させる溶媒を含むレジスト材料の開発、ならびに前記レジスト材料に電子線を照射することによる高感度・高解像度パターン形成。

【化1】



【請求項2】 酸発生剤としてジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートを含む、請求項1に記載のレジスト材料の開発、ならびに前記レジスト材料に電子線を照射することによる高感度・高解像度パターン形成。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体製造工程のうち、微細パターンを形成するために用いるレジスト材料に関するものである。本発明により、ラフネスの少ない微細パターン形成が可能となる。また、本発明において開発したレジスト材料は極めて高感度であるため、半導体素子製造の生産性を向上させることが可能となる。

【0002】

【従来の技術】これまでのレジスト材料は、アモルファス薄膜を形成可能な高分子系材料である。例えば、ポリメチルメタクリレートと、それを溶解させる溶媒に溶解させたものを基板上に塗布することにより作製したレジスト薄膜に電子線を照射することにより、0.1 μ m程度のラインパターンが作製されている。

【0003】

【発明が解決しようという課題】しかしながら、高分子

は、分子量が大きく（1万から10万程度）、分子量分布があるため、高分子系レジストを用いるリソグラフィでは、微細化が進むと、パターン表面にラフネスが生じ、パターン寸法を制御することが困難となり、歩留まりが低下する。したがって、従来の高分子系レジスト材料を用いるリソグラフィでは微細化に限界がある。より微細なパターンを作製するためには、レジスト材料の分子サイズを小さくすることが一つの方法論であり、その極限が低分子系レジストである。しかし、低分子系有機化合物は、一般に結晶性が高く、アモルファス薄膜を形成することが困難であるため、レジスト材料として応用することが難しい。また、低分子系レジスト材料の例は皆無ではないが、その感度は低く、実用化が難しい。

【0004】

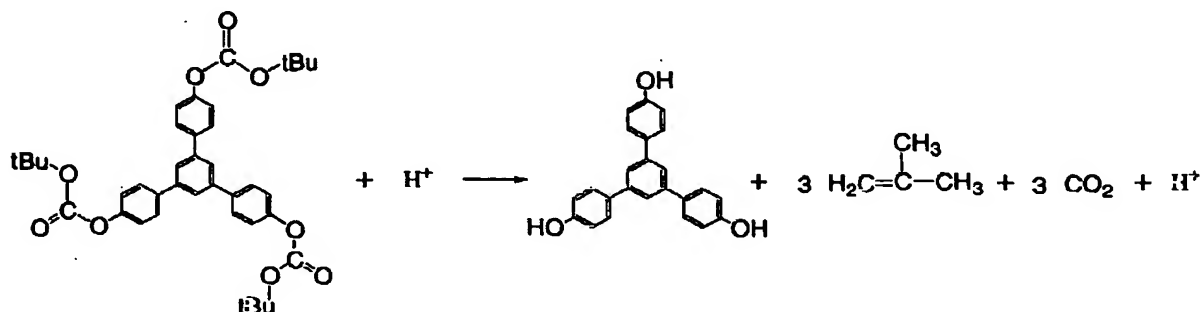
【課題を解決するための手段および作用】上記の課題を解決するため、本発明のパターン形成材料は、酸の存在下により開裂反応を連鎖的に起こす官能基を含む低分子化合物と、酸発生剤と、それらを溶解させる溶媒を含む化学増幅型低分子系レジスト材料である。

【0005】【化1】で示される化合物は、高分子に比べて分子量が極めて小さい（700程度）が、溶液からの塗布法により、レジスト材料として十分機能するアモルファス薄膜を容易に形成する。また、ガラス転移温度は約70℃であり、リソグラフィ工程における熱処理にも十分耐える。

【0006】本発明のレジスト材料に電子線を照射（露光）すると酸発生剤から酸が発生し、この酸が、下記の式に示すように、連鎖的に【化1】の末端のp-ターシャリーブトキシカルボニルオキシル基を開裂させ、トリス（4-ヒドロキシ）ベンゼンを生成させる。トリス（4-ヒドロキシ）ベンゼンが生成した領域は、アルカリ性水溶液に可溶となり、アルカリ現像にてポジ型のパターンが形成される。なお、【化2】のような反応を促進させるために、露光後に加熱を行っても良い。また、使用する溶媒は、【化1】および酸発生剤を溶解させるものであればよく、例えばテトラヒドロフランなどが用いられる。また、現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などが用いられる。なお、溶解性を高めるために、アルコールなどを添加してもよい。

【化2】

(3) 000-305270 (P2000-305270A)



【0007】本発明に係るレジスト材料は、約 $4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の極めて高い感度を有するとともに、40nmの極めて微細なラインパターンを、表面のラフネスを発生させることなく作製することができる。

【0008】

【実施例】【化1】で示す化合物5g、酸発生剤であるジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート0.1gを、これらを溶解させる溶媒であるテトラヒドロフラン100gに溶解させた後、シリコン基板上に回転塗布することにより膜厚 $0.2\mu\text{m}$ のアモルファス薄膜を作製した。

【0009】次に、シリコン基板上に形成されたレジスト材料に対して50keVの電子線描画装置にてラインパターンを描いた。

【0010】その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液とイソプロピルアルコール混合溶媒にて約120秒の現像を行い、電子線が露光された領域を除去し、脱イオン水で約20秒リンスした。

【0011】図1に本発明で開発したレジスト材料の感度曲線を示す。感度は約 $4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、極めて高い感度を有していた。

【0012】本発明で開発したレジスト材料に電子線を照射することにより、図2に示すような40nmのラインパターンを形成することが可能であった。このラインパターンは、極めてラフネスの少ない良好なパターン形状を有していた。

【0013】

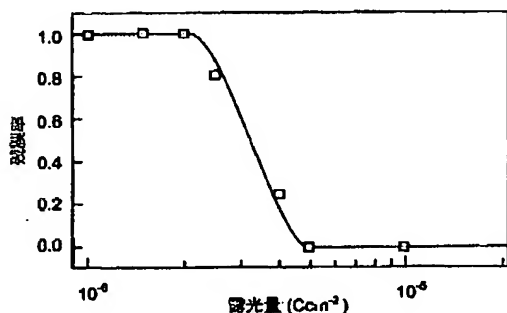
【発明の効果】本発明に係る化学増幅型低分子系レジスト材料を用いることにより、極めてラフネスの少ない高解像度のパターンを高感度で作製することが可能となるため、集積度の高い半導体素子をより高い生産性で作製することが可能となり、半導体産業への利用が大いに期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】【化1】および酸発生剤としてジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネートを含むレジスト材料の50keV電子線照射に対する感度曲線を示した図である。

【図2】【化1】および酸発生剤としてジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネートを含むレジスト材料に50keV電子線を照射後、現像して得られたラインパターンの電子顕微鏡写真を示した図である。

【図1】



【図2】

